

PAT-NO: JP02002283090A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002283090 A

TITLE: DEPOSIT PROTECTIVE MEMBER FOR LASER BEAM INTRODUCING  
OPTICAL WINDOW OF LASER ABLATION DEVICE, AND METHOD AND  
DEVICE OF LASER ABLATION

PUBN-DATE: October 2, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TANAKA, HIROBUMI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUMI CHEMICALS INC	N/A

APPL-NO: JP2001090397

APPL-DATE: March 27, 2001

INT-CL (IPC): B23K026/16, B23K026/00 , B23K026/12 , H01S003/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the soiling of a laser beam introducing optical window.

SOLUTION: A deposit protective member 22 for a laser beam introducing optical window 21 is placed between the window 21 and a target 32. This protective member 22 is equipped with a self-supporting film made of a fluorinated resin which has a transmissivity of 80% or higher for the ultraviolet ray having a wavelength of 190-260 nm at a thickness of 20  $\mu$ m. Desirably, a deposit protective plate 23 with an aperture 24 is installed between the deposit protective member 22 for the laser beam introducing optical window and the target 32. A laser beam with a wavelength of 260 nm or below is irradiated to the target 32 for laser ablation, in an atmosphere containing at least one kind selected from a group consisting of O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>), laser ablation is performed thereby to form a film on a substrate 33.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-283090

(P2002-283090A)

(43) 公開日 平成14年10月2日 (2002.10.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
B 2 3 K 26/16		B 2 3 K 26/16	4 E 0 6 8
26/00		26/00	A 5 F 0 7 2
26/12		26/12	
H 0 1 S 3/00		H 0 1 S 3/00	B

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-90397(P2001-90397)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 田中 博文

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三

井化学株式会社内

(74) 代理人 100098534

弁理士 宮本 治彦

Fターム(参考) 4E068 CA01 CA04 CD10 CG00 CJ02

DA10

5F072 AA06 JJ05 KK09 KK21 KK26

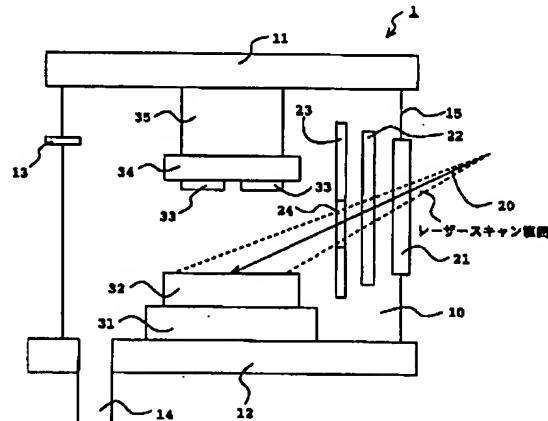
RR05 YY08

(54) 【発明の名称】 レーザーアブレーション装置のレーザー光導入光学窓用防着部材、レーザーアブレーション装置およびレーザーアブレーション方法

(57) 【要約】

【課題】 レーザー光導入光学窓の汚れを少なくする。

【解決手段】 厚さ20 $\mu$ mにおいて、波長190～260nmの紫外光の透過率が80%以上の値であるフッ素樹脂から作製された自立膜を備えるレーザー光導入光学窓用防着部材22を、レーザー光導入光学窓21とターゲット32との間に置く。好ましくは、アパチャー24を有する防着板23を、レーザー光導入光学窓用防着部材22とターゲット32との間に設置する。O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>および酸化窒素類(NO<sub>x</sub>)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む雰囲気中で、波長260nm以下のレーザー光をターゲット32に照射してレーザーアブレーションを行って、基板33上に成膜する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】厚さ20 $\mu$ mにおいて、波長190～260nmの紫外光の透過率が80%以上の値であるフッ素樹脂から作製された自立膜を備える、波長260nm以下のレーザー光を使用するレーザーアブレーション装置のレーザー光導入光学窓用防着部材。

【請求項2】レーザー光導入光学窓と、

厚さ20 $\mu$ mにおいて、波長190～260nmの紫外光の透過率が80%以上の値であるフッ素樹脂から作製された自立膜を有する前記レーザー光導入光学窓用の防着部材と、

を備えることを特徴とする、波長260nm以下のレーザー光を使用するレーザーアブレーション装置。

【請求項3】アバチャを有する防着板であって、前記自立膜とターゲットとの間に設置される前記防着板をさらに備えることを特徴とする請求項2記載のレーザーアブレーション装置。

【請求項4】前記自立膜を移動させる移動機構をさらに備えることを特徴とする請求項3記載のレーザーアブレーション装置。

【請求項5】前記自立膜を巻き付けた一方のロールから他方のロールに前記自立膜を供給するロールツーロール機構をさらに備えることを特徴とする請求項2記載のレーザーアブレーション装置。

【請求項6】レーザー光導入光学窓とターゲットとの間に、厚さ20 $\mu$ mにおいて、波長190～260nmの紫外光の透過率が80%以上の値であるフッ素樹脂から作製された自立膜を有する前記レーザー光導入光学窓用の防着部材を設け、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>および酸化窒素類(NO<sub>x</sub>)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む雰囲気中で、前記レーザー光導入光学窓および前記自立膜を介して波長260nm以下のレーザー光を前記ターゲットに照射して行うことを特徴とするレーザーアブレーション方法。

【請求項7】O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>および酸化窒素類(NO<sub>x</sub>)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む前記雰囲気中が、O<sub>2</sub>雰囲気であることを特徴とする請求項6記載のレーザーアブレーション方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザーアブレーション装置のレーザー光導入光学窓用防着部材、レーザーアブレーション装置およびレーザーアブレーション方法に関し、特に、配線ルール、0.07 $\mu$ m世代のLSI素子形成における、高誘電率ゲート絶縁膜形成に用いられるレーザーアブレーション用、エキシマレーザー光導入部における汚染物付着防止に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSIやメモリに用いられるトランジスタのゲート電極、構造は、金属/絶縁膜/シリコン(以

下、MIS)タイプのトランジスタが用いられ、ゲート絶縁膜材料としては、SiO<sub>2</sub>膜が現在用いられている。ゲート長が100nm以下の世代になると、SiO<sub>2</sub>膜の厚みは、1.5nm以下とする必要があり、現実的ではなくなる。このため、ゲート絶縁膜材料として、SiO<sub>2</sub>より誘電率が大きな金属酸化物の研究開発が進められている。

【0003】高誘電率ゲート絶縁膜材料としては、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の比較的イオン半径の大きな金属酸化物が用いられようとしている。これらの材料は、室温では固体であり、金属ソースとして有機金属錯体および酸化ソースを用いた化学気相堆積(CVD)法で形成する以外は、スパッタ法によって形成するのが一般的である。しかしながら、CVD法では有機物汚染の問題があり、スパッタ法では、ゲート絶縁膜へのプラズマ損傷が問題である。また、ターゲットを直接加熱する方法や、YAGレーザーでターゲット表面の金属酸化物を熱的に気化させる方法では、気化物組成の時間的変化が大きく、量産ラインでは使用できないと考えられた。そこで、第57回VLSI FORUM pp85-92でも報告がなされているとおり、ArF等の紫外光レーザーを用いるアブレーション法により、ターゲット表面の金属酸化物分子を気化させることで、均一な膜厚を有する金属酸化物およびそのシリケート膜が形成できるようになった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この場合、レーザー光導入部光学窓内面に、成膜時間とともに膜が付着し、紫外光透過率が著しく低下してしまうことで、クリーニングのためのチャンバー開放を高頻度で行う必要性が正し、量産化できないことが問題として想定された。

【0005】従って、本発明の主な目的は、レーザー光導入光学窓の汚れを少なくできるレーザー光導入光学窓用防着部材、レーザーアブレーション装置およびレーザーアブレーション方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様によれば、厚さ20 $\mu$ mにおいて、波長190～260nmの紫外光の透過率が80%以上の値であるフッ素樹脂から作製された自立膜を備える、波長260nm以下のレーザー光を使用するレーザーアブレーション装置のレーザー光導入光学窓用防着部材が提供される。

【0007】本発明の第2の態様によれば、レーザー光導入光学窓と、厚さ20 $\mu$ mにおいて、波長190～260nmの紫外光の透過率が80%以上の値であるフッ素樹脂から作製された自立膜を有する前記レーザー光導入光学窓用の防着部材と、を備えることを特徴とする、波長260nm以下のレーザー光を使用するレーザーアブレーション装置が提供される。

【0008】好ましくは、アパチャーを有する防着板であって、前記自立膜とターゲットとの間に設置される前記防着板をさらに備える。

【0009】さらに好ましくは、前記自立膜を移動させる移動機構をさらに備える。

【0010】また、好ましくは、前記自立膜を巻き付けた一方のロールから他方のロールに前記自立膜を供給するロールツーロール機構をさらに備える。

【0011】本発明の第3の態様によれば、レーザ光導入光学窓とターゲットとの間に、厚さ20 $\mu$ mにおいて、波長190～260nmの紫外光の透過率が80%以上の値であるフッ素樹脂から作製された自立膜を有する前記レーザ光導入窓用の防着部材を設け、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>および酸化窒化類(NO<sub>x</sub>)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む雰囲気中で、前記レーザ光導入光学窓および前記自立膜を介して波長260nm以下のレーザ光を前記ターゲットに照射して行うことを特徴とするレーザアブレーション方法が提供される。

【0012】好ましくは、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>および酸化窒化類(NO<sub>x</sub>)からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む前記雰囲気中が、O<sub>2</sub>雰囲気である。

【0013】

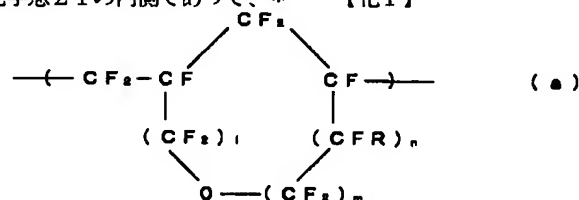
【発明の実施の形態】次に、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【0014】図1は、本発明の一実施の形態のレーザアブレーション法によるゲート絶縁膜を成膜するレーザアブレーション装置1を説明するための概略断面図である。

【0015】レーザアブレーション装置1では、天井壁11、底壁12および側壁15により成膜室10を画成している。底壁12を貫通して排気管14を成膜室10と連通して設け、成膜室10内を排気できるようにしている。また、側壁15を貫通してガス導入管13を成膜室10と連通して設け、ガス導入管13より成膜室10内にガスを導入できるようにしている。

【0016】底壁12上にはターゲット32を保持し、水冷機構を備えたターゲットホルダー31を設けている。天井壁11には、基板33を加熱するヒータ35を介して基板ホルダ34を設けている。基板ホルダ34は、回転機構(図示せず)によって回転できるようになっている。側壁15には、エキシマレーザ光20を成膜室10内に導入するレーザ光導入光学窓21を設けている。

【0017】レーザ光導入光学窓21の内側であって、\*



\*レーザ光導入光学窓21とターゲット32との間には、光学透明自立膜22を設けている。アパチャーの開口部の大きさはターゲットを有効利用できるようなレーザをスキャンさせた時に障害とならない大きさであればよい。

【0018】光学透明自立膜22の内側であって、光学透明自立膜22とターゲット32との間には、アパチャー24を有する防着板23を設けている。

【0019】レーザ光導入光学窓21は、光学的に透明なフッ化カルシウムまたはフッ素ドープ石英ガラスが通常用いられる。窓の表面にはレーザ光の反射を低減するためのARコートが施されている。窓の表面は平面でもよいし、レンズ効果を持たせるため曲面でもよい。

【0020】また、エキシマレーザ光20の焦点がターゲット32上で結ぶようにし、レーザ光導入光学窓21および光学透明自立膜22ではオフフォーカスとなる光学系を備えている。エキシマレーザ光20はレーザ光導入光学窓21、光学透明自立膜22および防着板23のアパチャー24を通してターゲット32上に照射され、ターゲット材が気化し、分子またはクラスター状粒子として基板33に輸送され、基板上に堆積して薄膜となる。基板温度は形成する薄膜の材料用途により適宜設定でき、通常室温から1000℃までの温度範囲で薄膜形成が可能である。ターゲット材には高純度の金属、金属酸化物などが用いられ、反応ガスを導入して酸化物や窒化物などの薄膜も形成可能である。

【0021】光学透明自立膜22は、厚さ20 $\mu$ mにおいて、波長190～260nmの紫外光の透過率が80%以上の値であるフッ素樹脂から作製された自立膜である。

【0022】自立膜とすることで、使い捨てにできる点、基板を用いるものよりも使い勝手、実用性の点で有利である。

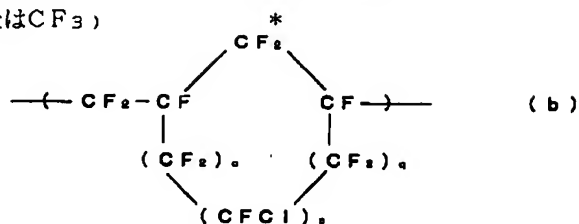
【0023】また、光学透明自立膜22を支える枠(図示せず)を設けることが好ましく、例えば、ABS樹脂表面に防塵処理を施したものをを用いる。なお、ABS樹脂でなくとも、曲げ弾性率が近い材質のもので代用することも可能である。

【0024】光学透明自立膜22として用いるフッ素樹脂としては、好ましくは、主鎖に環構造を有するフッ素樹脂が用いられる。このような主鎖に環構造を有するフッ素樹脂としては、例えば次のようなものがある。これらのもののうち非結晶質のものが好ましい。

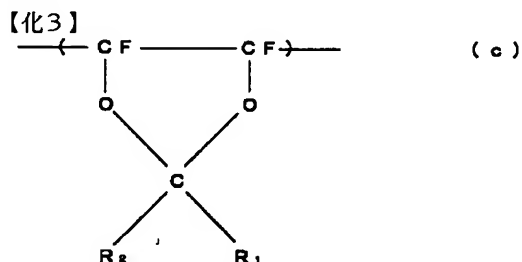
【0025】

【化1】

5  
(ただし、 $l=0\sim5$ 、 $m=0\sim4$ 、 $n=0\sim1$ 、 $l+m+n=1\sim6$ 、 $R=F$ または $CF_3$ ) \*【化2】



(ただし、 $o=0\sim5$ 、 $p=0\sim5$ 、 $q=0\sim5$ 、 $o+p+q=1\sim6$ ) ※【化7】

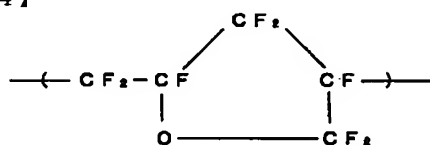


(ただし、 $R_1=F$ または $CF_3$ 、 $R_2=F$ または $CF_3$ )

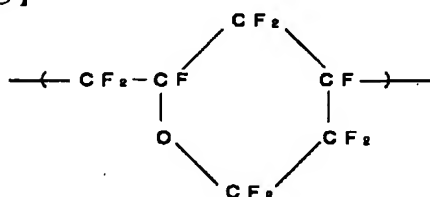
(d) 上記(a)、(b)、(c)を構成する単量体の一種もしくは二種以上と他の共重合性の含フッ素単量体との共重合体。

【0026】これらのうち、次のような主鎖に環構造を有するフッ素樹脂が代表的なものである。

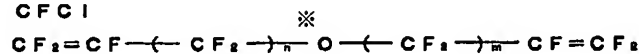
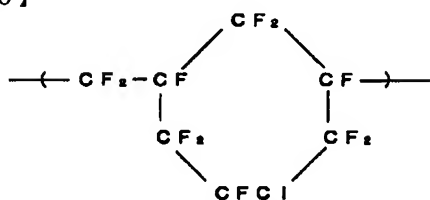
【化4】



【化5】

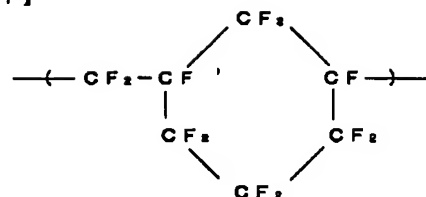


【化6】

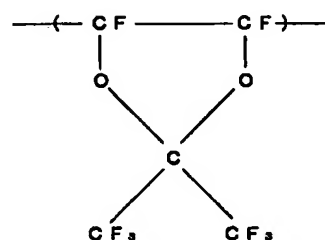


(ただし、 $n=0\sim5$ 、 $m=0\sim5$ で $m+n=1\sim6$ である。)で表わされる末端二重結合を二つ有するパーフルオロエーテルやパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-

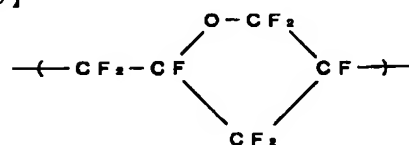
★ジオキソールをラジカル重合せしめて得られる。また共重合体は、上記のパーフルオロエーテル又は、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとフルオロオ



【化8】

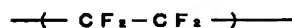


【化9】



30 と、

【化10】



との共重合体。

【0027】主鎖に環構造を有するフッ素樹脂は、例えば、一般式

【化11】

レフィンやフルオロビニルエーテルなどの含フッ素単量体との共重合により得られる。単量体としては、例えば、テトラフルオロエチレン、パーフルオロビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレンなどである。

【0028】さらに、本発明にて用いる樹脂は、結晶を持たないいわゆる非晶質のものが好ましい。それは微結晶化による光の透過阻害がおこらないからである。

【0029】主鎖に環構造を有するフッ素樹脂としては、例えばDu Pont社の製造になる主鎖に環構造を有するフッ素樹脂「FPX」又は「テフロンAF」（商品名）や旭硝子（株）の製造になる主鎖に環構造を有するフッ素樹脂「CYTOP」（登録商標）等を例示することができる。

【0030】ターゲット32と、光学透明自立膜22の間に、アバチャー24を有する防着板23を設置して、光学透明自立膜22に一度に膜付着が起きることを防止している。この場合、光学透明自立膜22を適量移動する機構（図示せず）を付与することで、膜付着により紫外線透過率が低下した場合でも、チャンバーを開放せずに、アバチャーエリアの紫外線透過率を復旧させることができる。

【0031】また、この光学透明自立膜22をロールに巻き付け、ロールツーロール（Roleto Role）方式とすることも大変意味あることである。

【0032】排気管14によって成膜室10内を排気し、また、ガス導入管13よりガスを成膜室10内にガスを導入することによって、成膜室10内の圧力と雰囲気制御することができる。

【0033】レーザーアブレーションを行う場合には、成膜室10内を、 $O_2$ 、 $O_3$ および酸化窒素類（ $NO_x$ ）からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む雰囲気としてターゲット32にエキシマレーザー光20を照射することが好ましい。このようにすると、光学透明自立膜の黒化速度が低減され、膜の交換頻度を大幅に低減できる。その際の導入ガス濃度は、分圧を絶対値で表すと、好ましくは、5Pa～30,000Paであり、さらに好ましくは、500～1000Paである。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてより具体的に説明する。

【0035】（実施例1）8インチサイズの $ZrO_2$ ターゲット32上に1JのArFエキシマレーザー光20をスキャン照射して、基板33の温度約600℃に加熱されたシリコンウェハーに $ZrO_2$ 膜形成を行った。エキシマ導入部の防着板23のアバチャーエリアは約10mmφとした。また、防着フィルム22に厚み20μmのサイトップ：CYTOP（登録商標）旭硝子（株）製）を主原料とした樹脂から形成した自立膜を用いた。4枚のシリコンウェハー33を、回転機構（図示せ

ず）を有する基板ホルダー34にセットし、適度の回転数で回転させ、シリコンウェハー33上に、厚み計換算で約2.5nmの膜厚の $ZrO_2$ 膜を成膜した。成膜室10内の雰囲気は、酸素（ $O_2$ ）100%で、圧力は500Paであった。10バッチ40枚処理後、光学透明自立膜22を取り出し、193nmにおける透過率測定を行ったところ、初期は93%であったものが、89%であった。

【0036】なお、成膜室10内の雰囲気を酸素（ $O_2$ ）100%、圧力2Paとして行った場合、10バッチ40枚処理後の193nmにおける透過率は60%に低下した。そのため光学透明自立膜を交換するか、アブレーションを起こさせるレーザーパワーを増加させる必要がある。

【0037】光学透明自立膜22にフッ素樹脂を使うことで、エキシマレーザー照射損傷による透過率低下を抑制できる。また、レーザー導入光学窓21の汚れが無視できるようになり、約20cm口の光学透明自立膜22を適宜移動して用いることで、約1000枚のシリコンウェハーをチャンバーを開放しないで連続処理することが可能となった。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、波長260nm以下のレーザー光照射損傷による透過率低下を抑制できると共に、レーザー光導入光学窓の汚れを少なくできるレーザーアブレーション装置のレーザー光導入光学窓用防着部材、レーザーアブレーション装置およびレーザーアブレーション方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態のレーザーアブレーション法によるゲート絶縁膜を成膜するレーザーアブレーション装置の概略断面図である。

【符号の説明】

1…レーザーアブレーション装置

10…成膜室

11…天井壁

12…底壁

13…ガス導入管

14…排気管

15…側壁

20…エキシマレーザー光

21…レーザー導入光学窓

22…光学透明自立膜

23…防着板

24…アバチャー

31…ターゲットホルダー

32…ターゲット

33…基板（シリコンウェハー）

34…基板ホルダー

35…ヒータ

【図1】

